

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-090535

[ST.10/C]:

[JP 2003-090535]

出 願 人

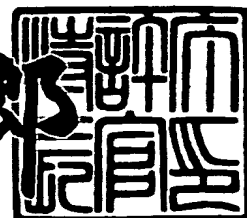
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2003年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3041176

【書類名】 特許願

【整理番号】 LFA1030006

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/24
H01M 4/32
H01M 10/34

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 越智 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 矢野 尊之

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103735

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 隆盛

【選任した代理人】

【識別番号】 100102635

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅見 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100106459

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英生

【選任した代理人】

【識別番号】 100105500

【弁理士】

【氏名又は名称】 武山 吉孝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 072845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9901715

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを主体とする正極活物質を含有する正極と、負極とがセパレータを介して対向するように形成した電極群を備えたアルカリ蓄電池であって、

前記正極はコバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケルを主体とする正極活物質にニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物が添加されているとともに、

前記電極群の内部に配置された正極は前記電極群の外側に配置された正極よりも前記ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量が多いことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 前記電極群の外側から内部に向けて前記ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量が順次増大するように、前記正極中に当該化合物が添加されていることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項3】 前記水酸化ニッケルを被覆する前記コバルト化合物はアルカリカチオンを含有するコバルト化合物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のアルカリ蓄電池。

【請求項4】 前記電極群の内部に配置された正極に添加された前記ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量は、前記コバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケルを主体とする正極活物質の質量に対して0.2質量%以上であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池などのアルカリ

蓄電池に係り、特に、水酸化ニッケルを主体とする正極活物質を含有するニッケル正極を備えたアルカリ蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、二次電池（蓄電池）の用途が拡大して、携帯電話、パーソナルコンピュータ、電動工具、電動自転車、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）など広範囲にわたって蓄電池が用いられるようになった。このうち、特に、電動工具、電動自転車、ハイブリッド車（HEV）、電気自動車（EV）などの高出力が求められる機器の電源としては、ニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池などのアルカリ蓄電池が用いられるようになった。これに伴い、アルカリ蓄電池は高温雰囲気下で使用される機会が増大するようになった。

【0003】

このような背景にあって、高温の雰囲気下で充放電を行っても、充放電特性、充放電効率が劣化しにくいアルカリ蓄電池が求められるようになった。そこで、特許文献1（特開平8-222213号公報）において、水酸化ニッケルを主体とする正極活物質粒子の表面に、金属コバルトやコバルト化合物からなる導電剤層を形成するとともに、この正極活物質を備えた正極中に、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物から選ばれる1種を添加したアルカリ蓄電池が提案されるようになった。

【0004】

このように正極中にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物から選ばれる1種の化合物が添加されていると、水酸化ニッケルを主体とする正極活物質層の表面を被覆するコバルト化合物が、アルカリ電解液中に溶解して析出する速度を遅らせることができるようになる。これにより、ニッケル正極中に良好な導電ネットワークを維持できるようになる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、充放電時には電極群の内部の方が高温になって、電極群の内部と外側とで温度差が生じることとなる。さらに、高温の雰囲気で使用されるアル

カリ蓄電池にあっては、電池内部の温度は著しく上昇することとなる。このため、電極群の内部に配置された正極の温度が上昇することにより、電極群の内部に配置された正極の劣化速度と、電極群の外側に配置された正極の劣化速度が異なるという問題を生じた。このことは、上述した金属コバルトやコバルト化合物からなる導電剤層を形成した正極活物質を備えた正極中に、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物、タングステン化合物などの化合物が添加されていても同様である。

【0006】

ここで、電極群の内部に配置された正極が、高温に起因して劣化速度が速くなると、この正極の劣化速度が速いことが原因となって、電池全体としての高温でのサイクル寿命が短くなるという問題点が生じた。

そこで、本発明はこのような問題点を改善するためになされたものであって、電極群の内部に配置された正極の劣化を抑制して、電極群の内部と外側で温度差が生じても、電極群の内部と外側での劣化速度をバランスさせるようにして、高温でのサイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池に用いられる正極は、コバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケルを主体とする正極活物質にニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物が添加されているとともに、電極群の内部に配置された正極は電極群の外側に配置された正極よりも、これらの化合物の添加量が多いことを特徴とする。

【0008】

このように、ニッケル正極中にニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物が添加されていると、水酸化ニッケルを主体とする活物質層の表面を被覆するコバルト化合物が、電解液中に溶解して析出する速度を遅らせることができる。これにより、ニッケル正極中に良好な導電ネットワークを維持できるようになる。この場合、ニオ

ブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物が添加された正極の配置位置としては、電極群の内部にした方が効果的である。このことにより、電極群の内部と外側で温度差が生じても、電極群の内部と外側での劣化速度をバランスさせるようにして、高温でのサイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池を提供することが可能となる。

【0009】

さらに、電極群の外側に配置された正極においては、ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量が増大すると高率放電特性において悪影響を与えるため、電極群の外側に配置された正極に添加するニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量を抑制する必要があることが分かった。

【0010】

また、電極群の内部に配置された正極に添加されるニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量が少ないと、高温サイクル寿命向上効果が発揮できないことから、電極群の内部に配置された正極に添加されるニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量は0.2質量%以上とするのが望ましい。

【0011】

しかしながら、電極群の内部に配置される正極板に添加されたニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量が増大しすぎると、室温高率放電特性が低下する。このため、電極群の内部に配置される正極に添加されたニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量は、サイクル寿命を維持するのに必要な最小限の量に調整することが望ましい。

【0012】

この場合、コバルト化合物層にアルカリカチオンが含有されていると、コバル

ト化合物層の導電性がさらに向上するので、コバルト化合物層はアルカリカチオンが含有するコバルト化合物層とするのが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を図1を参照して詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお、図1は本発明のアルカリ蓄電池の断面を模式的に示す断面図である。

【0014】

1. ニッケル正極板の作製

質量比で金属ニッケル100に対して亜鉛3質量%、コバルト1質量%となる硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加し、反応溶液中のpHが13～14になるように維持させて粒状の水酸化ニッケルを析出させた。この粒状の水酸化ニッケルが析出した溶液に対して、硫酸コバルト水溶液を添加し、この反応溶液中のpHが9～10になるように維持させて、主成分が水酸化ニッケルである球状水酸化物粒子を結晶核として、この核の周囲に水酸化コバルトを析出させた。

【0015】

このようにして表面に水酸化コバルト被覆層を有する粒状の水酸化ニッケル（正極活物質粒子）を得た。この後、この正極活物質粒子を熱気流中でアルカリ溶液を噴霧するアルカリ熱処理を行った。なお、このアルカリ熱処理において、正極活物質粒子の温度が60℃になるように温度調節し、コバルト量に対して5倍量の35質量%のアルカリ溶液（水酸化ナトリウム水溶液）を噴霧した。この後、水酸化ニッケル粒子の温度が90℃に達するまで昇温した。ついで、これを水洗した後、60℃で乾燥させて正極活物質とした。これにより、水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム（アルカリカチオン）含有コバルト化合物の高導電性被膜が形成された水酸化ニッケル粉末（正極活物質）を得た。

【0016】

ついで、上述のように調製した正極活物質にニオブ化合物（例えば、 Nb_2O_5

）を添加して混合物とした後、この混合物 500 g に対して 0.25 質量%の HPC（ヒドロキシルプロピルセルロース）ディスパージョン液を 200 g 混合して活物質スラリーを作製した。なお、ニオブ化合物（ Nb_2O_5 ）を添加する際に、正極活物質の質量に対して 0.1 質量%となるように添加したものを活物質スラリー a1 とした。同様に、0.2 質量%となるように添加したものを活物質スラリー b1 とし、0.5 質量%となるように添加したものを活物質スラリー c1 とした。また、ニオブ化合物（ Nb_2O_5 ）が無添加のものを作製し、これを活物質スラリー d1 とした。なお、ニオブ化合物としては、 Nb_2O_5 以外に、 Nb_2O_3 、 NbO 、 NbO_2 、 NaNbO_3 、 LiNbO_3 、 KNbO_3 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を用いるようにしてもよい。

【0017】

ついで、上述のようにして作製した活物質スラリー a1～d1 を、厚みが 1.7 mm の発泡ニッケルからなる電極基板に、所定の充填密度となるように充填した。この後、乾燥させて、厚みが 0.95 mm になるまで圧延し、所定の寸法に切断してニッケル正極板 11（a, b, c, d）をそれぞれ作製した。なお、活物質スラリー a1 を用いたものをニッケル正極板 a とし、活物質スラリー b1 を用いたものをニッケル正極板 b とし、活物質スラリー c1 を用いたものをニッケル正極板 c とし、活物質スラリー d1 を用いたものをニッケル正極板 d とした。

【0018】

2. 水素吸蔵合金負極板の作製

ミッシュメタル（Mm）、ニッケル（Ni：純度 99.9%）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）およびアルミニウム（Al）を所定のモル比になるようにそれぞれ混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気の高周波誘導炉で誘導加熱して合金溶湯とした。この合金溶湯を公知の方法で鋳型に流し込み、冷却して、組成式が $\text{MmNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d$ で表される水素吸蔵合金のインゴットを作製した。この水素吸蔵合金インゴットを機械的粉碎法により、平均粒子径が約 60 μm になるまで粉碎した。

【0019】

ついで、水素吸蔵合金粉末 100 質量部に対して、結着剤としての 5 質量%の

ポリエチレンオキサイド（PEO）の水溶液を20質量部混合して水素吸蔵合金ペーストを作製した。この水素吸蔵合金ペーストをパンチングメタルからなる芯体の両面に塗布し、室温で乾燥させた後、所定の厚みに圧延し、所定の寸法に切断して水素吸蔵合金負極板12を作製した。

【0020】

3. ニッケル-水素蓄電池の作製

ついで、上述のように作製したニッケル正極板11（a, b, c, d）を4枚と、水素吸蔵合金負極板12を5枚ずつ用いて、これらの間にポリプロピレン製不織布からなるセパレータ13を介在させてニッケル正極板11と水素吸蔵合金負極板12が対向するように交互に積層した。ついで、ニッケル正極板11に配設された正極導電タブ11a同士を溶接するとともに、水素吸蔵合金負極板12に配設された負極導電タブ12a同士を溶接した。そして、正極導電タブ11aの溶接部に正極集電体14を溶接して電極群を作製した。ついで、電極群を箱状の外装缶15内に挿入した後、封口体16の正極端子部材16cの下端部に正極集電体14を溶接した。この後、外装缶15内に所定の濃度のアルカリ電解液を充填し、外装缶15の開口部に封口体16により封止して公称容量が900mAhの角形のニッケル-水素蓄電池を作製した。

【0021】

なお、封口体16は、中央部に開孔部を備えた略長形状で金属製の蓋体16aと、この蓋体16aの下面に配置されて中央部に開孔部を備えた略長形状で合成樹脂製の絶縁板16bと、これらの開孔部内に挿入された略箱状の正極端子部材16cと、蓋体16aと正極端子部材16cとの間に配置されて、蓋体16aと正極端子部材16cとを絶縁するとともに、蓋体16aと正極端子部材16cとの間を液密にするガスケット16dと、正極端子部材16cの上部に配置されて正極端子部材16cの上端部に溶接された正極キャップ16eとから構成されている。

【0022】

そして、このように構成される封口体16を外装缶10の開口部に配置した後、蓋体16aの外周部と外装缶10の上部内周面とをレーザ溶接することにより

、外装缶 1 0 内は液密に封口されることとなる。また、正極キャップ 1 6 e 内には弾性を有する弁体 1 6 f が配置されており、電池内にガスが発生して電池内が所定の圧力より上昇すると、弁体 1 6 f が弾性変形して正極キャップ 1 6 e に設けられたガス抜孔 1 6 g を通して、電池内で発生したガスを放出するようになされている。これにより、弁体 1 6 f は安全弁の作用をして電池内の圧力上昇を防止することができるようになる。

【 0 0 2 3 】

ここで、電極群の外側（外装缶 1 5 側）の正極板 1 1 - 1 にはニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にも同様な正極板 d が配置された電極群を用いたものを電池 A 1 とした。同様に、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはニオブ化合物が 0. 5 質量% 添加された正極板 c が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置された電極群を用いたものを電池 A 2 とした。また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはニオブ化合物が 0. 1 質量% 添加された正極板 a が配置された電極群を用いたものを電池 A 3 とした。

【 0 0 2 4 】

また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはニオブ化合物が 0. 2 質量% 添加された正極板 b が配置された電極群を用いたものを電池 A 4 とした。また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはニオブ化合物が 0. 5 質量% 添加された正極板 c が配置された電極群を用いたものを電池 A 5 とした。また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはニオブ化合物が 0. 1 質量% 添加された正極板 a が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはニオブ化合物が 0. 5 質量% 添加された正極板 c が配置された電極群を用いたものを電池 A 6 とした。

【 0 0 2 5 】

また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはニオブ化合物が 0. 2 質量% 添加された正極板 b が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはニオブ化合物が 0

． 5質量%添加された正極板cが配置された電極群を用いたものを電池A7とした。さらに、電極群の外側の正極板11-1にはニオブ化合物が0.5質量%添加された正極板cが配置され、電極群の内部の正極板11-2にもニオブ化合物が0.5質量%添加された正極板cが配置された電極群を用いたものを電池A8とした。

【0026】

4. 試験

(1) 室温高率放電放電特性の測定

ついで、上述のように作製した電池A1～A8を用いて、これらの各電池を周囲温度が室温（約25℃）の雰囲気中で、900mA（1ItmA）の充電電流で正極が完全に充電された後に生じる電池電圧の低下（ $-\Delta V$ ）が10mVになるまで充電した後、1時間休止し、900mA（1ItmA）の放電電流で、電池電圧が1.0Vになるまで放電させるという1It放電を行って、放電時間から各電池の放電容量X（mAh）を求めた。

【0027】

ついで、周囲温度が室温（約25℃）の雰囲気中で、900mA（1ItmA）の充電電流で正極が完全に充電された後に生じる電池電圧の低下（ $-\Delta V$ ）が10mVになるまで充電した後、1時間休止し、3600mA（4ItmA）の放電電流で、電池電圧が1.0Vになるまで放電させるという4It高率放電を行って、放電時間から各電池の放電容量Y（mAh）を求めた。この後、求めたXとYの比率〔 $(Y/X) \times 100\%$ 〕を室温高率放電特性として算出すると、下記の表1に示すような結果が得られた。

【0028】

(2) 高温サイクル寿命の測定

また、上述のように作製した電池A1～A8を用いて、これらの各電池を周囲温度が60℃の高温雰囲気下で、900mA（1ItmA）の充電電流で2時間充電した後、450mA（0.5ItmA）の放電電流で電池電圧が1.0Vになるまで放電させて、これを1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。そして、その放電容量が60℃の高温雰囲気下で1サイクル目の放電容量の80%

以下に低下するまでのサイクル数を求めて、これを高温サイクル寿命として求めると下記の表 1 に示すような結果が得られた。

【0029】

【表 1】

電池 種類	ニッケル正極(外側)		ニッケル正極(内部)		室温高率 放電特性 (%)	高温サイ クル寿命 (回)
	種類	添加量(質量%)	種類	添加量(質量%)		
A 1	d	無添加	d	無添加	82	100
A 2	c	0.5	d	無添加	78	250
A 3	d	無添加	a	0.1	80	290
A 4	d	無添加	b	0.2	81	400
A 5	d	無添加	c	0.5	80	410
A 6	a	0.1	c	0.5	78	430
A 7	b	0.2	c	0.5	75	440
A 8	c	0.5	c	0.5	55	450

【0030】

上記表 1 の結果から明らかなように、電極群の外側の正極板 11-1 および内部の正極板 11-2 に、ニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置された電池 A 1 においては、高温サイクル寿命が 100 サイクルと著しく低下していることが分かる。また、電極群の外側の正極板 11-1 にニオブ化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 c が配置され、電極群の内部の正極板 11-2 にニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置された電池 A 2 においても、高温サイクル寿命が 250 サイクルと低下していることが分かる。

【0031】

これに対して、電極群の内部の正極板 11-2 にニオブ化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 c が配置され、電極群の外側の正極板 11-1 にニオブ化合物

が無添加の正極板 d が配置された電池 A 5 においては、高温サイクル寿命が 4 1 0 サイクルと著しく向上していることが分かる。このことは、ニオブ化合物が添加された正極板 c を用いることにより、高温サイクル寿命が向上するが、ニオブ化合物が添加された正極板 c の配置位置としては、電極群の内部にした方が効果的であることを示している。

【 0 0 3 2 】

これは、電極群の内部に配置された正極板 1 1 - 2 にニオブ化合物が添加されていないと、電極群の内部よりは温度が低い外側（外装缶 1 5 側）に配置された正極板 1 1 - 1 よりも劣化の速度が速くなる。このため、電極群の外側に配置された正極板 1 1 - 1 が寿命に至る前に、電極群の内部に配置された正極板 1 1 - 2 が寿命に至ることで、電池全体としては短寿命となったためと考えられる。

【 0 0 3 3 】

一方、温度が高くなる電極群の内部に配置された正極板 1 1 - 2 にニオブ化合物が添加されていると、この正極板 1 1 - 2 が高温で劣化されることが抑制されるようになる。これにより、電極群の内部に配置された正極板 1 1 - 2 と、外側に配置された正極板 1 1 - 1 の劣化速度のバランスが保たれるようになる。この結果、ニオブ化合物が添加された正極板 c を、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 として配置することにより、高温サイクル寿命を向上させることが可能となったと考えられる。

【 0 0 3 4 】

また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にニオブ化合物が 0. 5 質量% 添加された正極板 c が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にもニオブ化合物が 0. 5 質量% 添加された正極板 c が配置された電池 A 8 においては、高温サイクル寿命が 4 5 0 サイクルと大きい反面、室温高率放電特性が 5 5 % と著しく低下していることが分かる。これに対して、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にニオブ化合物が 0. 5 質量% 添加された正極板 c が配置され、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にニオブ化合物の添加量が 0. 2 質量% と低減された正極板 b が配置された電池 A 7 においては、高温サイクル寿命が 4 4 0 サイクルと大きく、かつ室温高率放電特性も 7 5 % と向上していることが分かる。

【 0 0 3 5 】

また、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にニオブ化合物が 0. 5 質量% 添加された正極板 c が配置され、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置された電池 A 5 においては、高温サイクル寿命が 4 1 0 サイクルと大きく、かつ室温高率放電特性は 8 0 % とさらに向上していることが分かる。

これらのことから、電極群の外側に配置される正極板 1 1 - 1 においては、ニオブ化合物の添加量が増大すると室温高率放電特性において悪影響を与えるため、電極群の外側に配置される正極板 1 1 - 1 に添加するニオブ化合物の添加量を抑制する必要があるといえる。

【 0 0 3 6 】

さらに、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にニオブ化合物が 0. 1 質量% 添加された正極板 a が配置され、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置された電池 A 3 においては、室温高率放電特性は 8 0 % と大きいものに対して、高温サイクル寿命が 2 9 0 サイクルと低下していることが分かる。これに対して、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にニオブ化合物が 0. 2 質量% 添加された正極板 b が配置され、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にニオブ化合物が無添加の正極板 d が配置された電池 A 4 においては、室温高率放電特性は 8 1 % と大きく、かつ高温サイクル寿命も 4 0 0 サイクルと向上していることが分かる。

【 0 0 3 7 】

このことは、電極群の内部に配置される正極板 1 1 - 2 に添加されるニオブ化合物の添加量が少ないと、高温サイクル寿命向上効果が発揮できないことを示している。このことから、電極群の内部に配置される正極板 1 1 - 2 に添加されるニオブ化合物の添加量は 0. 2 質量% 以上とするのが望ましい。しかしながら、電極群の内部に配置される正極板 1 1 - 2 に添加されるニオブ化合物の添加量が増大しすぎると、室温高率放電特性が低下するため、その添加量はサイクル寿命を維持するのに必要最小限の量に調整することが望ましい。

【 0 0 3 8 】

これらのことを総合すると以下のようにいうことができる。即ち、ニオブ化合物が添加された正極板を用いることにより、高温サイクル寿命が向上するが、ニオブ化合物が添加された正極板の配置位置としては、電極群の内部にした方が効果的である。この場合、電極群の外側に配置された正極板 11-1 においては、ニオブ化合物の添加量が増大すると室温高率放電特性において悪影響を与えるため、電極群の外側に配置された正極板 11-1 に添加するニオブ化合物の添加量を抑制する必要がある。

【0039】

また、電極群の内部に配置された正極板 11-2 に添加されるニオブ化合物の添加量が少ないと、高温サイクル寿命向上効果が発揮できないことから、電極群の内部に配置された正極板 11-2 に添加されるニオブ化合物の添加量は 0.2 質量%以上とするのが望ましい。しかしながら、電極群の内部に配置される正極板 11-2 に添加されたニオブ化合物の添加量が増大しすぎると、室温高率放電特性が低下する。このため、電極群の内部に配置される正極板 11-2 に添加されたニオブ化合物の添加量はサイクル寿命を維持するのに必要最小限の量に調整することが望ましい。

【0040】

5. 添加化合物の検討

上述した例においては、ニオブ化合物を正極板中に添加する例について説明したが、チタン化合物（例えば TiO_2 ）、タングステン化合物（例えば WO_2 ）、モリブデン化合物（例えば MoO_3 ）を正極板中に添加した場合についても検討した。

【0041】

(1) チタン化合物について

上述と同様にして調製した正極活物質（コバルト化合物を被覆した水酸化ニッケル）の質量に対してチタン化合物としての TiO_2 の添加量が 0.1 質量%となるように添加した活物質スラリーを調製して、これを活物質スラリー e1 とした。同様に、0.2 質量%となるように添加したものを活物質スラリー f1 とし、0.5 質量%となるように添加したものを活物質スラリー g1 とした。なお、

チタン化合物としては、 TiO_2 以外に、 Ti_2O_3 、 TiO 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 Li_2TiO_3 、 K_2TiO_3 を用いるようにしてもよい。

【0042】

ついで、これらの活物質スラリーe1～g1を、上述と同様に発泡ニッケルからなる電極基板に充填し、乾燥させ、圧延した後、所定の寸法に切断してニッケル正極板e～gを作製した。なお、活物質スラリーe1を用いたものを正極板eとし、活物質スラリーf1を用いたものを正極板fとし、活物質スラリーg1を用いたものを正極板gとした。ついで、このニッケル正極板e～gと、上述のように作製した水素吸蔵合金負極板を用いて、上述と同様にして、公称容量が900mAhの角形のニッケル-水素蓄電池を作製した。

【0043】

なお、電極群の外側の正極板11-1にはチタン化合物が0.5質量%添加された正極板gが配置され、電極群の内部の正極板11-2にはチタン化合物が無添加の正極板dが配置された電極群を用いたものを電池B2とした。また、電極群の外側の正極板11-1にはチタン化合物が無添加の正極板dが配置され、電極群の内部の正極板11-2にはチタン化合物が0.1質量%添加された正極板eが配置された電極群を用いたものを電池B3とした。また、電極群の外側の正極板11-1にはチタン化合物が無添加の正極板dが配置され、電極群の内部の正極板11-2にはチタン化合物が0.2質量%添加された正極板fが配置された電極群を用いたものを電池B4とした。

【0044】

また、電極群の外側の正極板11-1にはチタン化合物が無添加の正極板dが配置され、電極群の内部の正極板11-2にはチタン化合物が0.5質量%添加された正極板gが配置された電極群を用いたものを電池B5とした。また、電極群の外側の正極板11-1にはチタン化合物が0.1質量%添加された正極板eが配置され、電極群の内部の正極板11-2にはチタン化合物が0.5質量%添加された正極板gが配置された電極群を用いたものを電池B6とした。

【0045】

また、電極群の外側の正極板11-1にはチタン化合物が0.2質量%添加さ

れた正極板 f が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはチタン化合物が 0 . 5 質量% 添加された正極板 g が配置された電極群を用いたものを電池 B 7 とした。さらに、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはチタン化合物が 0 . 5 質量% 添加された正極板 g が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にもチタン化合物が 0 . 5 質量% 添加された正極板 g が配置された電極群を用いたものを電池 B 8 とした。

【 0 0 4 6 】

ついで、上述のように作製した電池 B 2 ~ B 8 を用いて、上述と同様に、室温高率放電特性および高温サイクル特性（容量維持率）を求めると、下記の表 2 に示すような結果が得られた。なお、表 2 には上述した電池 A 1 の結果も併せて示している。

【 0 0 4 7 】

【表 2】

電池 種類	ニッケル正極(外側)		ニッケル正極(内部)		室温高率 放電特性 (%)	高温サイ クル寿命 (回)
	種類	添加量(質量%)	種類	添加量(質量%)		
A 1	d	無添加	d	無添加	8 2	1 0 0
B 2	g	0 . 5	d	無添加	7 9	2 3 0
B 3	d	無添加	e	0 . 1	8 0	2 7 0
B 4	d	無添加	f	0 . 2	8 0	3 9 0
B 5	d	無添加	g	0 . 5	7 9	4 1 0
B 6	e	0 . 1	g	0 . 5	7 8	4 1 0
B 7	f	0 . 2	g	0 . 5	7 4	4 2 0
B 8	g	0 . 5	g	0 . 5	5 7	4 3 0

【 0 0 4 8 】

上記表 2 の結果から明らかなように、上述した表 1 の結果とほぼ同様な傾向で

あることが分かる。このことから、チタン化合物が添加された正極板を用いることにより、高温サイクル寿命が向上するが、チタン化合物が添加された正極板の配置位置としては、電極群の内部にした方が効果的である。この場合、電極群の外側に配置された正極板 11-1 においては、チタン化合物の添加量が増大すると室温高率放電特性において悪影響を与えるため、電極群の外側に配置された正極板 11-1 に添加するチタン化合物の添加量を抑制する必要があるといえる。

【0049】

また、電極群の内部に配置された正極板 11-2 に添加されるチタン化合物の添加量が少ないと、高温サイクル寿命向上効果が発揮できないことから、電極群の内部に配置された正極板 11-2 に添加されるチタン化合物の添加量は 0.2 質量%以上とするのが望ましい。しかしながら、電極群の内部に配置される正極板 11-2 に添加されたチタン化合物の添加量が増大しすぎると、室温高率放電特性が低下する。このため、電極群の内部に配置される正極板 11-2 に添加されたチタン化合物の添加量はサイクル寿命を維持するのに必要最小限の量に調整することが望ましい。

【0050】

(2) タングステン化合物について

上述と同様にして調製した正極活物質（コバルト化合物を被覆した水酸化ニッケル）の質量に対してタングステン化合物としての WO_2 の添加量が 0.1 質量%となるように添加した活物質スラリーを調製して、これを活物質スラリー h1 とした。同様に、0.2 質量%となるように添加したものを活物質スラリー i1 とし、0.5 質量%となるように添加したものを活物質スラリー j1 とした。なお、タングステン化合物としては、 WO_2 以外に、 WO_3 、 Na_2WO_4 、 Li_2WO_4 、 K_2WO_4 を用いるようにしてもよい。

【0051】

ついで、これらの活物質スラリー h1～j1 を、上述と同様に発泡ニッケルからなる電極基板に充填し、乾燥させ、圧延した後、所定の寸法に切断してニッケル正極板 h～j を作製した。なお、活物質スラリー h1 を用いたものを正極板 h とし、活物質スラリー i1 を用いたものを正極板 i とし、活物質スラリー j1 を

用いたものを正極板 j とした。ついで、このニッケル正極板 h ~ j と、上述のように作製した水素吸蔵合金負極板を用いて、上述と同様にして、公称容量が 900 mA h の角形のニッケル-水素蓄電池 C2 ~ C8 を作製した。

【0052】

なお、電極群の外側の正極板 11-1 にはタングステン化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 j が配置され、電極群の内部の正極板 11-2 にはタングステン化合物が無添加の正極板 d が配置された電極群を用いたものを電池 C2 とした。また、電極群の外側の正極板 11-1 にはタングステン化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 11-2 にはタングステン化合物が 0.1 質量% 添加された正極板 h が配置された電極群を用いたものを電池 C3 とした。また、電極群の外側の正極板 11-1 にはタングステン化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 11-2 にはタングステン化合物が 0.2 質量% 添加された正極板 i が配置された電極群を用いたものを電池 C4 とした。

【0053】

また、電極群の外側の正極板 11-1 にはタングステン化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 11-2 にはタングステン化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 j が配置された電極群を用いたものを電池 C5 とした。また、電極群の外側の正極板 11-1 にはタングステン化合物が 0.1 質量% 添加された正極板 h が配置され、電極群の内部の正極板 11-1 にはタングステン化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 j が配置された電極群を用いたものを電池 C6 とした。

【0054】

また、電極群の外側の正極板 11-1 にはタングステン化合物が 0.2 質量% 添加された正極板 i が配置され、電極群の内部の正極板 11-2 にはタングステン化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 j が配置された電極群を用いたものを電池 C7 とした。さらに、電極群の外側の正極板 11-1 にはタングステン化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 j が配置され、電極群の内部の正極板 11-2 にもタングステン化合物が 0.5 質量% 添加された正極板 j が配置された電極

群を用いたものを電池 C 8 とした。

【0055】

ついで、上述のように作製した電池 C 2 ～ C 8 を用いて、上述と同様に、室温高率放電特性および高温サイクル特性（容量維持率）を求めると、下記の表 3 に示すような結果が得られた。なお、表 3 には上述した電池 A 1 の結果も併せて示している。

【0056】

【表 3】

電池 種類	ニッケル正極(外側)		ニッケル正極(内部)		室温高率 放電特性 (%)	高温サイ クル寿命 (回)
	種類	添加量(質量%)	種類	添加量(質量%)		
A 1	d	無添加	d	無添加	82	100
C 2	j	0.5	d	無添加	80	200
C 3	d	無添加	h	0.1	81	270
C 4	d	無添加	i	0.2	80	390
C 5	d	無添加	j	0.5	79	410
C 6	h	0.1	j	0.5	78	430
C 7	i	0.2	j	0.5	75	430
C 8	j	0.5	j	0.5	51	430

【0057】

上記表 3 の結果から明らかなように、上述した表 1 および表 2 の結果とほぼ同様な傾向であることが分かる。このことから、タングステン化合物が添加された正極板を用いることにより、高温サイクル寿命が向上するが、タングステン化合物が添加された正極板の配置位置としては、電極群の内部にした方が効果的である。この場合、電極群の外側に配置された正極板 11-1 においては、タングステン化合物の添加量が増大すると室温高率放電特性において悪影響を与えるため、電極群の外側に配置された正極板 11-1 に添加するタングステン化合物の添

加量を抑制する必要があるといえる。

【0058】

また、電極群の内部に配置された正極板 11-2 に添加されるタングステン化合物の添加量が少ないと、高温サイクル寿命向上効果が発揮できないことから、電極群の内部に配置された正極板 11-2 に添加されるタングステン化合物の添加量は 0.2 質量%以上とするのが望ましい。しかしながら、電極群の内部に配置される正極板 11-2 に添加されたタングステン化合物の添加量が増大しすぎると、室温高率放電特性が低下する。このため、電極群の内部に配置される正極板 11-2 に添加されたタングステン化合物の添加量はサイクル寿命を維持するのに必要最小限の量に調整することが望ましい。

【0059】

(3) モリブデン化合物について

上述と同様にして調製した正極活物質（コバルト化合物を被覆した水酸化ニッケル）の質量に対してモリブデン化合物としての MoO_3 の添加量が 0.1 質量%となるように添加した活物質スラリーを調製して、これを活物質スラリー k1 とした。同様に、0.2 質量%となるように添加したものを活物質スラリー l1 とし、0.5 質量%となるように添加したものを活物質スラリー m1 とした。なお、モリブデン化合物としては、 MoO_3 以外に、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2MoO_4 を用いるようにしてもよい。

【0060】

ついで、これらの活物質スラリー k1～m1 を、上述と同様に発泡ニッケルからなる電極基板に充填し、乾燥させ、圧延した後、所定の寸法に切断してニッケル正極板 k～m を作製した。なお、活物質スラリー k1 を用いたものを正極板 k とし、活物質スラリー l1 を用いたものを正極板 l とし、活物質スラリー m1 を用いたものを正極板 m とした。ついで、このニッケル正極板 k～m と、上述のように作製した水素吸蔵合金負極板を用いて、上述と同様にして、公称容量が 900 mAh の角形のニッケル-水素蓄電池 D2～D8 を作製した。

【0061】

なお、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはモリブデン化合物が 0. 5 質量%添加された正極板 m が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはモリブデン化合物が無添加の正極板 d が配置された電極群を用いたものを電池 D 2 とした。また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはモリブデン化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはモリブデン化合物が 0. 1 質量%添加された正極板 k が配置された電極群を用いたものを電池 D 3 とした。また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはモリブデン化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはモリブデン化合物が 0. 2 質量%添加された正極板 l が配置された電極群を用いたものを電池 D 4 とした。

【 0 0 6 2 】

また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはモリブデン化合物が無添加の正極板 d が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはモリブデン化合物が 0. 5 質量%添加された正極板 m が配置された電極群を用いたものを電池 D 5 とした。また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはモリブデン化合物が 0. 1 質量%添加された正極板 k が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはモリブデン化合物が 0. 5 質量%添加された正極板 m が配置された電極群を用いたものを電池 D 6 とした。

【 0 0 6 3 】

また、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはモリブデン化合物が 0. 2 質量%添加された正極板 l が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にはモリブデン化合物が 0. 5 質量%添加された正極板 m が配置された電極群を用いたものを電池 D 7 とした。さらに、電極群の外側の正極板 1 1 - 1 にはモリブデン化合物が 0. 5 質量%添加された正極板 m が配置され、電極群の内部の正極板 1 1 - 2 にもモリブデン化合物が 0. 5 質量%添加された正極板 m が配置された電極群を用いたものを電池 D 8 とした。

【 0 0 6 4 】

ついで、上述のように作製した電池 D 2 ~ D 8 を用いて、上述と同様に、室温高率放電特性および高温サイクル特性（容量維持率）を求めると、下記の表 4 に示すような結果が得られた。なお、表 4 には上述した電池 A 1 の結果も併せて示

している。

【0065】

【表4】

電池 種類	ニッケル正極(外側)		ニッケル正極(内部)		室温高率 放電特性 (%)	高温サイ クル寿命 (回)
	種類	添加量(質量%)	種類	添加量(質量%)		
A 1	d	無添加	d	無添加	82	100
D 2	m	0.5	d	無添加	78	190
C 3	d	無添加	k	0.1	81	280
D 4	d	無添加	l	0.2	79	400
D 5	d	無添加	m	0.5	79	420
D 6	k	0.1	m	0.5	78	430
D 7	l	0.2	m	0.5	74	440
D 8	m	0.5	m	0.5	49	440

【0066】

上記表4の結果から明らかなように、上述した表1、表2および表3の結果とほぼ同様な傾向であることが分かる。このことから、モリブデン化合物が添加された正極板を用いることにより、高温サイクル寿命が向上するが、モリブデン化合物が添加された正極板の配置位置としては、電極群の内部にした方が効果的である。この場合、電極群の外側に配置された正極板11-1においては、モリブデン化合物の添加量が増大すると室温高率放電特性において悪影響を与えるため、電極群の外側に配置された正極板11-1に添加するモリブデン化合物の添加量を抑制する必要があるといえる。

【0067】

また、電極群の内部に配置された正極板11-2に添加されるモリブデン化合物の添加量が少ないと、高温サイクル寿命向上効果が発揮できないことから、電極群の内部に配置された正極板11-2に添加されるモリブデン化合物の添

加量は0.2質量%以上とするのが望ましい。しかしながら、電極群の内部に配置される正極板11-2に添加されたモリブデン化合物の添加量が増大しすぎると、室温高率放電特性が低下する。このため、電極群の内部に配置される正極板11-2に添加されたモリブデン化合物の添加量はサイクル寿命を維持するのに必要最小限の量に調整することが望ましい。

【0068】

【発明の効果】

上述したように、本発明においては、表面にコバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケルを主体とする正極活物質を備えたニッケル正極中にニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物が添加されている。このため、水酸化ニッケルを主体とする活物質層の表面を被覆するコバルト化合物が、アルカリ電解液中に溶解して析出する速度を遅らせることができる。

【0069】

これにより、ニッケル正極中に良好な導電ネットワークを維持できるようになる。この場合、ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量は、電極群の内部に配置された方が多くなるように添加されているので、電池温度が上昇しやすい電極群の内部に配置された正極のサイクル寿命が向上する。この結果、電池全体としてのサイクル寿命も向上することとなる。

【0070】

なお、上述した実施の形態においては、ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量を、電極群の外側に配置された正極板11-1は少なくし、電極群の内部に配置される正極板11-2には多くした例について説明した。しかしながら、正極板の配置枚数を多くした電極群を用いる場合は、電極群の外側から内部に向けて、順次これらの化合物の添加量が増大するような構成となるように配置するようにしてもよい。

【0071】

また、上述した実施の形態においては、板状の正極板 11 と、板状の負極板 12 をセパレータ 13 を介して対向させ、これらを積層した電極群を用いてアルカリ蓄電池を構成した例について説明した。しかしながら、本発明はこの例に限られず、帯状の正極板と帯状の負極板をセパレータを介して対向させ、これらを渦巻状に巻回した渦巻状電極群を円筒形外装缶内に挿入して形成する円筒形電池にも適用することが可能である。

【0072】

この場合、ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物の添加量が異なる正極板を作製して、これらの化合物の添加量が異なる正極板同士を接合して、1 枚の帯状正極板とし、これと帯状に形成された水素吸蔵合金負極板をセパレータを間にして渦巻状に巻回して作製した電極群を円筒形外装缶内に挿入して作製すればよい。

【図面の簡単な説明】

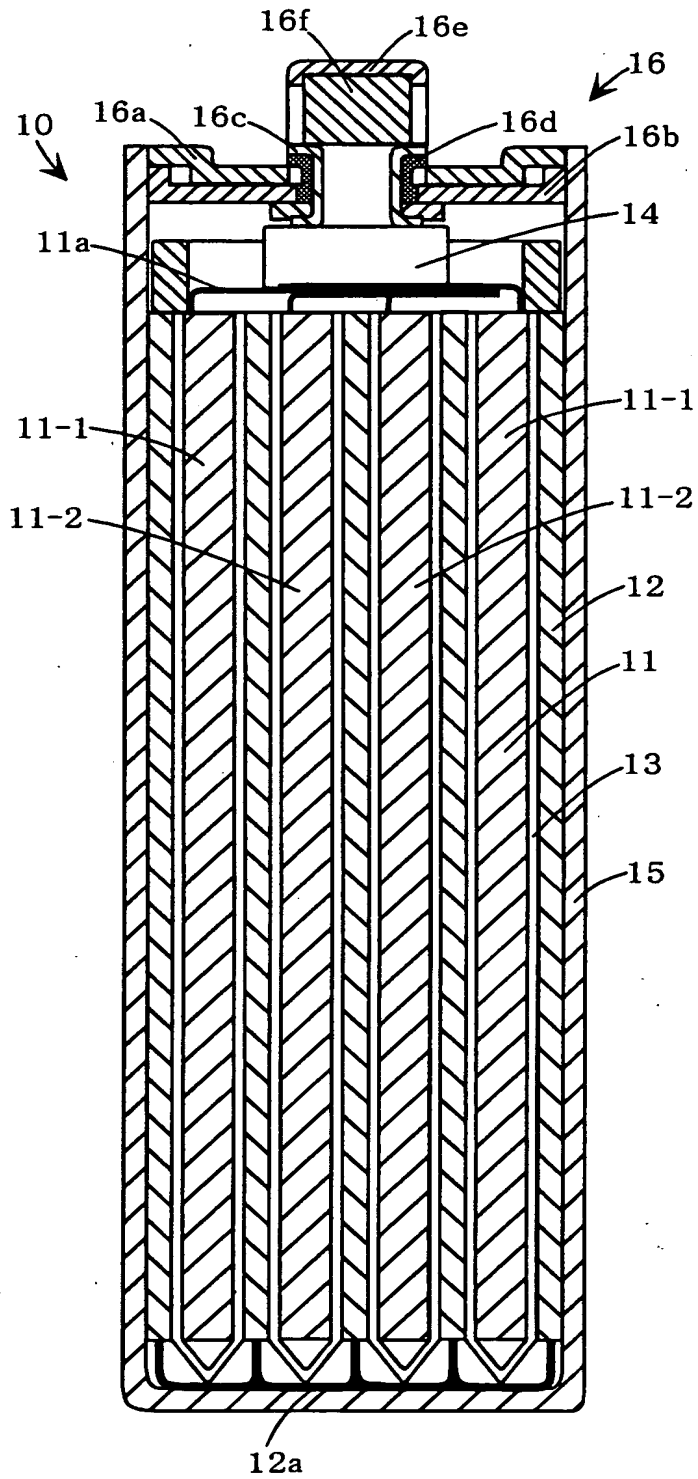
【図 1】 本発明のアルカリ蓄電池の断面を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

10…ニッケル-水素蓄電池、11…ニッケル正極板、11-1…電極群の外側に配置されたニッケル正極板、11-2…電極群の内部に配置されたニッケル正極板、12…水素吸蔵合金負極板、13…セパレータ、14…正極集電体、15…外装缶、16…封口体、16a…蓋体、16b…絶縁板、16c…正極端子部材、16d…ガスケット、16e…正極キャップ、16f…弁体

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極群の内部と外側で温度が生じて、電極群の内部と外側での劣化速度をバランスさせるようにして、高温でのサイクル寿命に優れたアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 本発明のアルカリ蓄電池に用いられる正極は、コバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケルを主体とする正極活物質にニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物が添加されているとともに、電極群の内部に配置された正極は電極群の外側（外装缶側）に配置された正極よりも、ニオブ化合物、チタン化合物、タングステン化合物、モリブデン化合物から選択される少なくとも1種の化合物の添加量が多いことを特徴とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日	1993年10月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名	三洋電機株式会社